

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Mai 2004 (21.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/041226 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 7/13

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/004960

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Mai 2003 (13.05.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 51 106.3 2. November 2002 (02.11.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CHASSOT, Laurent [CH/CH]; La Chappelenie, CH-1724 Praroman (CH). BRAUN, Hans-Jürgen [DE/CH]; Kapellacker 19, CH-3182 Ueberstorf (CH).

(74) Gemeinsamer Vertreter: WELLA AKTIENGESELLSCHAFT; RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

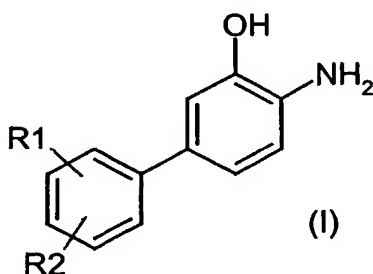
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AGENTS FOR DYEING KERATIN FIBERS, CONTAINING 4-AMINO-BIPHENYL-3-OL-DERIVATIVES

(54) Bezeichnung: 4-AMINO-BIPHENYL-3-OL-DERIVATE ENTHALTENDE MITTEL ZUM FÄRBEN VON KERATINFASERN



(57) Abstract: Disclosed are compounds of formula (I) and agents for dyeing keratin fibers, especially hair, which contain said 4-amino-biphenyl-3-ol-derivatives of general formula (I). The following applies: R1 and R2 independently represent hydrogen, a halogen atom, a cyano group, hydroxy group, C₁-C₄-alkoxy group, C₂-C₄ hydroxyalkoxy group, C₁-C₆ alkyl group, nitro group, trifluoromethane group, -C(O)H group, -C(O)CH₃ group, -C(O)CF₃ group, -Si(CH₃)₃ group, or C₁-C₆- hydroxyalkyl group, or R1 and R2 jointly form an -O-CH₂-O bridge.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formel (I) und diese 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivate der allgemeinen Formel (I) enthaltende Mittel zur Färbung von Keratinfasern, insbesondere Haaren,

wobei gilt: R1 und R2 sind unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer Cyanogruppe, einer Hydroxygruppe, einer C₁-C₄-Alkoxygruppe, einer C₂-C₄-Hydroxyalkoxygruppe, einer C₁-C₆-Alkylgruppe, einer Nitrogruppe, einer Trifluormethangruppe, einer -C(O)H-Gruppe, einer -C(O)CH₃-Gruppe, einer -C(O)CF₃-Gruppe, einer -Si(CH₃)₃-Gruppe oder einer C₁-C₆-hydroxyalkylgruppe, oder aber R1 und R2 bilden gemeinsam eine -O-CH₂-O-Brücke.

501, 233

WO 2004/041226 A1

B e s c h r e i b u n g

4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivate enthaltende Mittel zum Färben von Keratinfasern

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, mit einem Gehalt an 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivaten.

Auf dem Gebiet der Färbung von Keratinfasern, insbesondere der Haarfärbung, haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels. Als Entwicklersubstanzen werden hierbei insbesondere 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, p-Aminophenol, 1,4-Diaminobenzol und 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol eingesetzt, während als Kupplersubstanzen beispielsweise Resorcin, 2-Methyl-resorcin, 1-Naphthol, 3-Aminophenol, m-Phenylendiamin, 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisol, 1,3-Diamino-4-(2'-hydroxyethoxy)benzol und 2,4-Diamino-5-fluor-toluol zu nennen sind.

An Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare verwendet werden, sind neben der Stabilität der Färbungen über mindestens 4 bis 6 Wochen zahlreiche zusätzliche Anforderungen gestellt. So müssen die Farbstoffe in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein, und die erzielten Haarfärbungen sollen eine gute Lichtechtheit, Dauerwellechtheit, Reibeechtheit und Stabilität gegenüber Schampooanierung sowie eine ausreichende Beständigkeit gegenüber

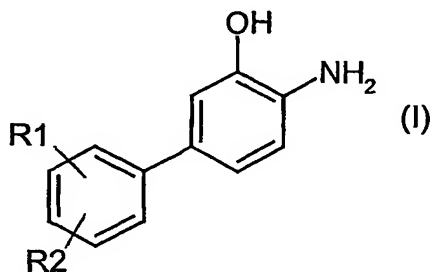
Schweißabsonderungen aufweisen. Außerdem ist es erforderlich, dass durch Kombination geeigneter Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann.

Ein besonderes Problem stellt bei der Nuancierung von helleren Farbtönen die gleichmäßige Farbstoffaufnahme vom Haaransatz bis in die Haarspitzen sowie die Haltbarkeit der Nuancen gegenüber einer Dauerwellbehandlung dar. Die Verwendung von direktziehenden gelbfärbenden aromatischen Nitrofarbstoffen zusammen mit oxidativen Haarfarbvorstufen kann zwar die geschilderten Probleme zu einem Teil lösen, die Stabilität der Färbungen ist jedoch über einen Zeitraum von mehreren Wochen oft unbefriedigend.

Zu der Lösung des geschilderten Problems wird in der DE-OS 28 33 989 die Verwendung von 6-Amino-3-methyl-phenol als oxidativer Gelbfärber in oxidativen Haarfärbemitteln vorgeschlagen. Diese Verbindung soll eine gute Eignung als Nuancierfarbstoff zur Erzeugung von hellen Blondtönen und Goldtönen aufweisen, wobei jedoch die gestellten Anforderungen vor allem im Hinblick auf die Beständigkeit der Haarfärbungen gegenüber der Einwirkung von Dauerwellmitteln nicht voll erfüllt werden.

Es wurde nunmehr gefunden, dass bestimmte 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivate gemäß der allgemeinen Formel (I) die an Farbkomponenten gestellten Anforderungen in besonders hohem Masse erfüllen. So werden bei Verwendung dieser 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivate in oxidierendem Medium Farbnuancen erhalten die außerordentlich waschecht und dauerwellstabil sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es mindestens ein 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivat der allgemeinen Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze enthält,



worin

R1 und **R2** unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, eine C₂-C₄-Hydroxyalkoxygruppe, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine Nitrogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH₃-Gruppe, eine -C(O)CF₃-Gruppe, eine -Si(CH₃)₃-Gruppe oder eine C₁-C₆-Hydroxyalkylgruppe bedeuten, oder aber **R1** und **R2** gemeinsam eine -O-CH₂-O-Brücke bilden.

Als geeignete Verbindungen der Formel (I) können beispielweise die folgenden Verbindungen genannt werden:

4-Amino-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-cyano-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-trifluormethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-cyano-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-fluor-biphenyl-3-ol,

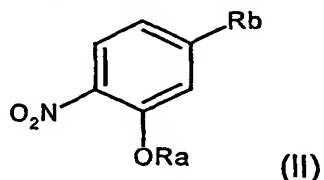
4-Amino-3'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-trifluormethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-cyano-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-trifluormethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',3'-dichlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-3'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-3'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-5'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-5'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-5'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',6'-dichlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-6'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-6'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-3'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-3'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-3'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-5'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',5'-difluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-5'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-6'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',6'-difluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-6'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-3'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-3'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',3'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-5'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-5'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',5'-dimethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-6'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-6'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',6'-dimethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-5'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-5'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-5'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-fluor-5'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3',5'-difluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-fluor-5'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-methyl-5'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-methyl-5'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3',5'-dimethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3',4'-dichlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-4'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-4'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4',6'-dichlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-chlor-6'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-chlor-6'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-fluor-4'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3',4'-difluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-fluor-4'-methyl-

biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-fluor-6'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4',6'-difluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-fluor-6'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-methyl-4'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-methyl-4'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3',4'-dimethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-methyl-6'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-methyl-6'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4',6'-dimethyl-biphenyl-3-ol, 2-Amino-5-benzo[1,3]dioxol-5-yl-phenol sowie deren physiologisch verträgliche Salze.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei denen (i) R1 gleich Wasserstoff ist und/oder (ii) R2 gleich Wasserstoff, einer Methylgruppe, einer Trifluormethylgruppe, einem Fluoratom oder einem Chloratom ist.

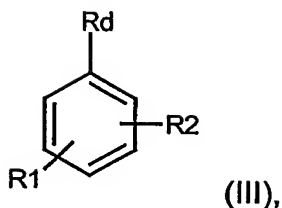
Besonders bevorzugt sind die folgenden Verbindungen der Formel (I): 4-Amino-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-fluor-biphenyl-3-ol sowie deren physiologisch verträgliche Salze.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivate der Formel (I) kann unter Verwendung von bekannten Syntheseverfahren erfolgen; beispielsweise durch eine Palladium(0) katalysierte Kupplung eines substituierten Benzols der Formel (II)



mit einer Verbindung der Formel (III)

6



worin

Rb ein Halogenatom darstellt und **Rd** die Bedeutung $B(OH)_2$ hat, beziehungsweise **Rb** die Bedeutung $B(OH)_2$ und **Rd** ein Halogenatom darstellt,

Ra für eine Schutzgruppe steht, wie sie zum Beispiel in dem Kapitel „Protective Groups“ in Organic Synthesis, Kapitel 3, Wiley Interscience, 1991 beschrieben wird, und

R1 und **R2** die in der Formel (I) genannte Bedeutung hat;

mit anschließender Reduktion und Abspaltung der Schutzgruppe.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) ermöglichen Färbungen mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Waschechtheit und Reibeechtheit sowie Dauerwellechtheit anbetrifft.

Das 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivat der Formel (I) ist in dem erfindungsgemäßen Färbemittel in einer Menge von etwa 0,001 bis 5 Gewichtsprozent enthalten, wobei eine Menge von etwa 0,005 bis 2 Gewichtsprozent und insbesondere 0,01 bis 1 Gewichtsprozent bevorzugt ist.

Die Verbindungen der Formel (I) färben Keratinfasern, insbesondere menschliche Haare, ohne den Zusatz weiterer Farbstoffe in gelben Farbtönen.

Zur Erzielung weiterer Farbnuancen können eine oder mehrere übliche oxidative Farbstoffe, beispielweise Entwicklersubstanzen oder

Kupplersubstanzen, alleine oder im Gemisch miteinander, zugesetzt werden.

Als Kupplersubstanzen kommen hierbei insbesondere N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2-methoxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 5-Amino-2-methoxy-phenol,

2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylenedioxy-phenol, 3,4-Methylenedioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylenedioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol, 2,3-Indolindion in Betracht.

Als Entwicklersubstanzen kommen vorzugsweise 1,4-Diamino-benzol (p-Phenylendiamin), 1,4-Diamino-2-methyl-benzol (p-Toluylendiamin), 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-3,5-diethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-diaminobenzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-2-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-3-yl)benzol, 4-(2,5-Diaminophenyl)-2-((diethylamino)methyl)thiophen, 2-Chlor-3-(2,5-diaminophenyl)thiophen, 1,4-Diamino-2-(pyridin-3-yl)benzol, 2,5-Diaminobiphenyl, 2,5-Diamino-4'-(1-methylethyl)-1,1'-biphenyl, 2,3',5'-Triamino-1,1'-biphenyl, 1,4-Diamino-2-methoxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-aminomethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-((phenylamino)methyl)benzol, 1,4-Diamino-2-((ethyl-(2-hydroxyethyl)amino)methyl)benzol, 1,4-Diamino-2-hydroxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-

2-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2-(2-(Acetylamino)ethoxy)-1,4-diamino-benzol, 4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethylamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin, 4-Dipropylamino-anilin, 4-[Ethyl(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-2-methyl-anilin, 4-[(2-Methoxyethyl)amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-anilin, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-anilin, 4-(((4-Aminophenyl)-methyl)-amino)anilin, 4-[(4-Amino-phenylamino)-methyl]-phenol, 1,4-Diamino-N-(4-pyrrolidin-1-yl-benzyl)-benzol, 1,4-Diamino-N-furan-3-ylmethyl-benzol, 1,4-Diamino-N-thiophen-2-ylmethyl-benzol, 1,4-Diamino-N-furan-2-ylmethyl-benzol, 1,4-Diamino-N-thiophen-3-ylmethyl-benzol, 1,4-Diamino-N-benzyl-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,4-Bis[(4-Aminophenyl)-amino]-butan, 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 2,5-Diamino-4'-hydroxy-1,1'-biphenyl, 2,5-Diamino-2'-trifluormethyl-1,1'-biphenyl, 2,4',5-Triamino-1,1'-biphenyl, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-3-fluor-phenol, 4-Methylamino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluor-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diamino-pyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidon, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methylphenyl)methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorphenyl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-pentyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(phenylmethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-((4-methoxyphenyl)methyl)-1H-pyrazol, 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol, 2-Amino-5-methyl-

phenol, 1,2,4-Trihydroxy-benzol, 2,4-Diaminophenol, 1,4-Dihydroxybenzol und 2-(((4-Aminophenyl)amino)methyl)-1,4-diaminobenzol in Betracht.

Die Gesamtmenge der vorgenannten Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen beträgt in dem erfindungsgemäßen Mittel etwa 0,01 bis 12 Gewichtsprozent, insbesondere etwa 0,2 bis 6 Gewichtsprozent.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich andere Farbkomponenten, beispielsweise 4-(2,5-Diamino-benzylamino)-anilin oder 3-(2,5-Diamino-benzylamino)-anilin, sowie ferner übliche natürliche, naturidentische oder synthetische direktziehende Farbstoffe aus der Gruppe der anionischen (sauren) und kationischen (basischen) Farbstoffe, der Triarylmethanfarbstoffe, der Nitrofarbstoffe, der Dispersionsfarbstoffe und der Azofarbstoffe enthalten, zum Beispiel natürliche Farbstoffe wie Indigo oder Henna, Triphenylmethanfarbstoffe wie 4-[(4'-amino-phenyl)-(4'imino-2",5"-cyclohexadien-1"-yliden)-methyl]-2-methyl-aminobenzol-monohydrochlorid (C.I. 42 510) und 4-[(4'-amino-3'-methyl-phenyl)-(4"-imino-3"-methyl-2",5"cyclohexadien-1"-yliden)-methyl]-2-methyl-aminobenzol monohydrochlorid (C.I. 42 520), aromatische Nitrofarbstoffe wie 4-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrotoluol, 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Amino-5-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol, 2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol, 4-Chlor-N-(2-hydroxyethyl)-2-nitroanilin, 5-Chlor-2-hydroxy-4-nitroanilin, 2-Amino-4-chlor-6-nitrophenol und 1-[(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, Azofarbstoffe wie 6-[(4'-Amino-phenyl)-azo]-5hydroxy-naphthalin-1-sulfonsäure-Natriumsalz (C.I. 14 805) und Dispersionsfarbstoffe wie beispielsweise 1,4-Diaminoanthrachinon und 1,4,5,8-Tetraaminoantrachinon.

Das Färbemittel kann die vorgenannten anderen Farbkomponenten in einer Gesamtmenge von etwa 0,1 bis 4 Gewichtsprozent enthalten.

Die vorgenannten Entwicklersubstanzen und/oder Kupplersubstanzen und/oder anderen Farbkomponenten ermöglichen in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eine Vielzahl verschiedener Farbnuancen. So ist es beispielsweise durch Verwendung einer Kombination der Verbindungen der Formel (I) mit 4-(2,5-Diaminobenzylamino)-anilin möglich, blonde bis braune Haarfärbungen zu erzielen.

Selbstverständlich können die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen sowie die anderen Farbkomponenten, sofern es Basen sind, auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, beziehungsweise - sofern sie aromatische OH-Gruppen besitzen - in Form der Salze mit Basen, zum Beispiel als Alkaliphenolate, eingesetzt werden.

Darüber hinaus können in den Färbemitteln, falls diese zur Färbung von Haaren verwendet werden sollen, noch weitere übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöle, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein.

Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung, eine Paste, eine Creme, ein Gel, eine Emulsion oder

eine Aerosolzubereitung sein. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide und oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 30 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

Je nach Zusammensetzung kann das erfindungsgemäße Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weist es einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5 auf, wobei die basische Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak oder organischen Aminen, zum Beispiel Monoethanolamin und Triethanolamin, oder aber Aminosäuren oder

anorganischen Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, erfolgt. Ebenfalls ist es möglich Kombinationen der vorgenannten Verbindungen, insbesondere eine Kombination von Ammoniak und Monoethanolamin, zu verwenden. Für eine pH-Einstellung im sauren Bereich kommen anorganische oder organische Säuren, zum Beispiel Phosphorsäure, Essigsäure Zitronensäure oder Weinsäure, in Betracht.

Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebene Färbemittel unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbebehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm, dieses Gemisches auf das Haar auf.

Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 3- bis 12prozentigen, vorzugsweise 6prozentigen, wässrigen Lösung, aber auch Luftsauerstoff in Betracht. Wird eine 6prozentige Wasserstoffperoxid-Lösung als Oxidationsmittel verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel 5:1 bis 1:2, vorzugsweise jedoch 1:1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haares beabsichtigt ist, verwendet. Man läßt das Gemisch bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und falls erforderlich mit einer schwachen organischen Säure, wie zum

Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel mit einem Gehalt an 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivaten der Formel (I) ermöglichen Haarfärbungen mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibeechtheit sowie Dauerwellechtheit anbetrifft. Hinsichtlich der färberischen Eigenschaften bieten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel je nach Art und Zusammensetzung der Farbkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbnuancen, welche sich von blonden über braune, purpurne, violette bis hin zu blauen und schwarzen Farbtönen erstreckt. Hierbei zeichnen sich die Farbtöne durch ihre besondere Farbintensität und einen guten Farbausgleich zwischen geschädigtem und ungeschädigtem Haar aus. Die sehr guten färberischen Eigenschaften der Haarfärbemittel gemäß der vorliegenden Anmeldung zeigen sich weiterhin darin, dass diese Mittel eine Anfärbung von ergrauten, chemisch nicht vorgeschädigten Haaren problemlos und mit guter Deckkraft ermöglichen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivate der Formel (I), wobei das 4-Amino-biphenyl-3-ol, das 4-Amino-2'-chlor-biphenyl-3-ol, das 4-Amino-3'-chlor-biphenyl-3-ol, das 4-Amino-4'-chlor-biphenyl-3-ol, das 4-Amino-2'-fluor-biphenyl-3-ol, das 4-Amino-3'-fluor-biphenyl-3-ol und das 4-Amino-4'-fluor-biphenyl-3-ol sowie deren physiologisch verträgliche Salze besonders bevorzugt sind.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken.

Beispiele

Beispiele 1: Synthese von 4-Amino-1,1'-biphenyl-3-ol

A. Synthese von 4-Chlor-2-(ethoxymethoxy)-1-nitrobenzol

Zu einer Lösung von 26 g (150 mmol) 3-Chlor-2-hydroxy-nitrobenzol in 280 ml Acetonitril gibt man bei 0 °C portionsweise 10 g (230 mmol) einer Natriumhydrid-Dispersion (55 % in Öl). Das Gemisch wird anschließend 50 Minuten lang bei 0 °C gerührt. Dann gibt man 18,4 g (185 mmol) Chlormethylethylether hinzu und rührt das Gemisch 1 Stunde lang bei 0 °C. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, mit Essigsäureethylester extrahiert und die organische Phase mit einer gesättigten wässrigen Kochsalz-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und nach Filtration eingeengt.

Es werden 37 g 4-Chlor-2-(ethoxymethoxy)-1-nitrobenzol erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-D₆): δ = 7,95 (d, 1H), 7,16 (dd, 1H), 7,55 (d, 1H), 7,24 (dd, 1H), 5,47 (s; 2H), 3,707 (q, 2H), 1,14 (t, 3H)

B. Synthese von 4-Nitro-1,1'-biphenyl-3-ol

9,3 g (40 mmol) 4-Chlor-2-(ethoxymethoxy)-1-nitrobenzol aus Stufe A und 7,3 g (60 mmol) Phenylborsäure werden unter Stickstoff in 170 ml Toluol gelöst. Anschließend werden 0,1 g (0,5 mmol) Palladiumacetat, 0,35 g (1 mmol) 2-(Dicyclohexylphosphino)-biphenyl und 15 g tri-Kaliumphosphat zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 100 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das

Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 50 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt. Anschließend werden 80 ml einer 2,9molaren ethanolischen Salzsäurelösung zugetropft und sodann wird die Reaktionmischung auf 0 °C abgekühlt. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 20 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

Es werden 9,35 g 4-Nitro-1,1'-biphenyl-3-ol erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-D₆): δ = 11,08 (s, 1H), 8,0 (d, 1H), 7,7 (m, 2H), 7,5 (m, 3H), 7,39 (d, 1H), 7,30 (dd, 1H)

C. Synthese von 4-Amino-1,1'-biphenyl-3-ol

8,8 g (40 mmol) 4-Nitro-1,1'-biphenyl-3-ol aus Stufe B werden in 120 ml Ethanol gelöst und unter Zusatz von 0,8 g eines Palladium-Aktivkohle-Katalysators (10 %ig) bei 25 °C hydriert. Nach Aufnahme der erforderlichen Wasserstoffmenge wird vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Es werden 7,3 g 4-Amino-1,1'-biphenyl-3-ol erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-D₆): δ = 9,15 (s, 1H), 7,49 (m, 2H), 7,37 (m, 2H), 7,27 (t, 1H), 6,96 (d, 1H), 6,89 (dd, 1H), 6,7 (d, 1H)

Beispiele 2: Synthese von 4-Amino-2'-chlor[1,1'-biphenyl]-3-ol

A. Synthese von 4-Nitro-2'-chlor[1,1'-biphenyl]-3-ol

9,3 g (40 mmol) 4-Chlor-2-(ethoxymethoxy)-1-nitrobenzol aus Beispiel 1A und 9,4 g (60 mmol) 2-Chlor-phenylborsäure werden unter Stickstoff in

170 ml Toluol gelöst. Anschließend werden 0,1 g (0,5 mmol) Palladiumacetat, 0,35 g (1 mmol) 2-(Dicyclohexylphosphino)-biphenyl und 15 g tri-Kaliumphosphat zugegeben und die Reaktionsmischung wird auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 100 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt.

Das so erhaltene Produkt wird in 50 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt. Anschließend werden 80 ml einer 2,9molaren ethanolischen Salzsäurelösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wird auf 0 °C abgekühlt. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 20 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

Es werden 9,35 g 4-Nitro-2'-chlor-[1,1'-biphenyl]-3-ol erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-D₆): δ = 11,18 (s, 1H), 8,0 (d, 1H), 7,62 (m, 1H), 7,48 (m, 3H), 7,18 (d, 1H), 7,03 (dd, 1H)

B. Synthese von 4-Amino-2'-chlor[1,1'-biphenyl]-3-ol

9,9 g (40 mmol) 4-Nitro-2'-chlor[1,1'-biphenyl]-3-ol aus Stufe A werden in 120 ml Ethanol gelöst und unter Zusatz von 0,8 g eines Palladium-Aktivkohle-Katalysators (10 %ig) bei 25 °Celsius hydriert. Nach Aufnahme der erforderlichen Wasserstoffmenge wird vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Es werden 8,1 g 4-Amino-2'-chlor[1,1'-biphenyl]-3-ol erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-D₆): δ = 10,6 (s, 1H), 7,50 (m, 3H), 7,38 (m, 1H), 7,24 (m, 2H), 7,12 (dd, 1H)

Beispiele 3 bis 22: Haarfärbemittel

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivat der Formel (I) (Substanz O1 bzw. O2 gemäß Tabelle 1)
U g	Entwicklersubstanz E8 bis E15 gemäß Tabelle 2
Y g	Kupplersubstanz K11 bis K35 gemäß Tabelle 4
Z g	direktziehender Farbstoff D1 bis D3 gemäß Tabelle 3
10,0 g	Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung)
10,0 g	Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)
10,0 g	Ethanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0 g	Wasser

30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Beispiele 23 bis 34: Haarfärbemittel

Es werden cremeförmige Farbträgermassen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivat der Formel (I) (Substanz O1 bzw. O2 gemäß Tabelle 1)
U g	Entwicklersubstanz E8 bis E15 gemäß Tabelle 2
Y g	Kupplersubstanz K11 bis K35 gemäß Tabelle 4
Z g	direktziehender Farbstoff D1 bis D3 gemäß Tabelle 3
15,0 g	Cetylalkohol
0,3 g	Ascorbinsäure
3,5 g	Natriumlaurylalkoholdiglycoethersulfat, 28%ige wässrige Lösung
3,0 g	Ammoniak 22%ige wässrige Lösung
0,3 g	Natriumsulfit, wasserfrei
ad 100,0 g	Wasser

30 g der vorstehenden Färbecreme werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf das Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Beispiele 35 bis 42: Haarfärbemittel

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivat der Formel (I) (Substanz O1 bzw. O2 gemäß Tabelle 1)
Z g	Farbkomponente W1 bzw. W2 gemäß Tabelle 5
U g	Entwicklersubstanz E8 bis E15 gemäß Tabelle 2
10,0 g	Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung)
10,0 g	Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)
10,0 g	Ethanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0 g	Wasser

30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind der nachfolgenden Tabellen 8 zu entnehmen.

Tabelle 1:

4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivat der Formel (I)	
O1	4-Amino-1,1'-biphenyl-3-ol
O2	4-Amino-2-chlor[1,1'-biphenyl]-3-ol

Tabelle 2:

Entwicklersubstanzen	
E8	1,4-Diaminobenzol
E9	2,5-Diamino-phenylethanol-sulfat
E10	3-Methyl-4-amino-phenol
E11	4-Amino-2-aminomethyl-phenol-dihydrochlorid
E12	4-Amino-phenol
E13	N,N-Bis(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin-sulfat
E14	4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol-sulfat
E15	2,5-Diaminotoluol-sulfat

Tabelle 3:

Direktziehende Farbstoffe	
D1	2,6-Diamino-3-((pyridin-3-yl)azo)pyridin
D2	6-Chlor-2-ethylamino-4-nitro-phenol
D3	2-Amino-6-chlor-4-nitro-phenol

Tabelle 4:

Kupplersubstanzen	
K11	1,3-Diaminobenzol
K12	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisol-sulfat
K13	1,3-Diamino-4-(2'-hydroxyethoxy)benzol-sulfat
K14	2,4-Diamino-5-fluor-toluol-sulfat
K15	3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin
K16	3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin-dihydrochlorid
K17	2,4-Diamino-5-ethoxy-toluol-sulfat
K18	N-(3-Dimethylamino)phenylharnstoff
K19	1,3-Bis(2,4-Diaminophenoxy)propan-tetrahydrochlorid
K21	3-Amino-phenol
K22	5-Amino-2-methyl-phenol
K23	3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol
K24	5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol-sulfat
K25	1-Naphthol
K26	1-Acetoxy-2-methyl-naphthalin
K31	1,3-Dihydroxy-benzol
K32	2-Methyl-1,3-dihydroxy-benzol
K33	1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol
K34	4-(2'-Hydroxyethyl)amino-1,2-methylenedioxybenzol*HCl
K35	3,4-Methylenedioxy-phenol

Tabelle 5:

Farbkomponenten	
W1	4-(2,5-Diamino-benzylamino)-anilin*HCl
W2	2-(3-Amino-phenyl)aminomethyl-1,4-diamino-benzol*HCl

Tabelle 6: Haarfärbemittel

Beispiel Nr.	3	4	5	6	7
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)				
O1	0,30	0,03	0,05	0,03	0,02
E10				0,55	
E11		0,55			
E12			0,55		
E14					0,55
K31				0,18	0,20
K32		0,22			
K33			0,20		
K25		0,30		0,30	0,30
K26			0,35		
Färbeergebnis	leuchtend gelb	rotbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	8	9	10	11
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)			
O1	0,010	0,005		
O2			0,010	0,005
E8	0,100	0,100	0,100	0,100
E9	0,250		0,250	
E15		0,250		0,250
K13	0,090	0,090	0,090	0,090
K31	0,200		0,200	
K32		0,200		0,200
K33				
K21	0,050		0,050	
K22		0,050		0,050
Färbeergebnis	blond	blond	blond	blond

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	12	13	14	15	16	17
Farb- stoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
O1	0,010	0,006	0,020	0,005	0,050	0,010
E9					0,096	1,800
E10	0,096	0,240	0,300	0,900	0,010	0,700
K12					0,010	
K18						0,030
K21					0,020	0,060
K22	0,080	0,200	0,250	0,056		0,580
K25					0,030	
K31				0,200		0,800
K32		0,030	0,050	0,316		
K35	0,018					
D2				0,010		
D3	0,040	0,060	0,025			
Farb- ton	hellblond bis kupfer- gold	kupfer- gold	hellkupfer -farben	purpur- braun	silber- blond	dunkel- mahagoni

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	18	19	20	21	22
Farb- stoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)				
O1	0,03		0,15	0,15	
O2		0,03			0,30
E14	0,05	0,05	0,10	0,10	
E8			0,50	0,50	
E10	0,60	0,60	0,05	0,05	
K12			1,10	1,10	
K17			1,10	1,10	
K22	0,50	0,50			
K23			0,60	0,60	
K32	0,03	0,03			
K36		0,03			
D1	0,25	0,25			
D2			0,50	0,50	
D3	0,15	0,15			
Farbton	orange	orange	rot- orange	rot- orange	gelb

Tabelle 7: Haarfärbemittel

Beispiel Nr.	23	24	25	26	27	28
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
O1	0,10	0,05	0,01			
O2				0,10	0,05	0,01
E15	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
K12	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
K23	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
K31	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
D2	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	braun	braun	braun	braun	braun	braun

Tabelle 7: (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	29	30	31	32	33	34
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
O1	0,005	0,270	0,010			
O1				0,005	0,270	0,010
E8	0,250			0,250		
E9		1,710	0,020		1,710	0,020
E10	2,000	0,200	0,010	2,000	0,200	0,010
K13		0,100			0,100	
K16			0,015			0,015
K21		0,800			0,800	
K22	1,800		0,250	1,800		0,250
K23		0,200			0,200	
K26			0,030			0,030
K31	0,250	0,135	0,020	0,250	0,135	0,020
D2		0,010			0,010	
Farbton	orange- farben	schoko- braun	silber- blond	orange- farben	schoko- braun	silber- blond

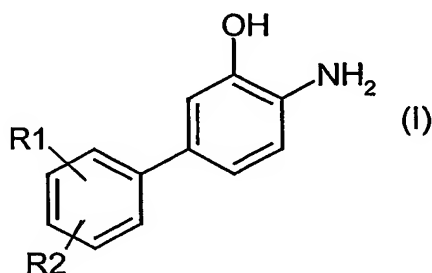
Tabelle 8:

Beispiel Nr.	35	36	37	38	39	40	41	42
Farb- stoffe	Farbstoffmenge in Gramm							
O1	0,01	0,18	0,04	0,18	0,18	0,18	0,06	0,18
E8		0,12		0,12				
E9			0,12		0,15			
E15						0,13		
W1	0,90			0,38		0,38	0,38	0,38
W2		0,37	0,05		0,58			
Farbe	tief- blau	mittel- braun	mittel- blond	schwarz- braun	schwarz- braun	schwarz- braun	mittel- braun	braun

Alle in der vorliegenden Anmeldung enthaltenen Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprozent dar.

Patentsprüche

1. Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivat der allgemeinen Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches, wasserlösliches Salz enthält,



worin

R1 und **R2** unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, eine C₂-C₄-Hydroxyalkoxygruppe, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine Nitrogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH₃-Gruppe, eine -C(O)CF₃-Gruppe, eine -Si(CH₃)₃-Gruppe oder eine C₁-C₆-Hydroxyalkylgruppe bedeuten, oder aber **R1** und **R2** gemeinsam eine -O-CH₂-O-Brücke bilden.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivat der allgemeinen Formel (I) ausgewählt ist aus 4-Amino-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-cyano-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-trifluormethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-

biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-cyano-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-trifluormethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-cyano-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-trifluormethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',3'-dichlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-3'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-3'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-5'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-5'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-5'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',6'-dichlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-6'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-6'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-3'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-3'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-3'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-5'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',5'-difluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-5'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-6'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',6'-difluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-6'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-3'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-3'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',3'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-5'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-5'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',5'-dimethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-6'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-6'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',6'-dimethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-5'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-5'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-5'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-fluor-5'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3',5'-difluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-fluor-5'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-methyl-5'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-methyl-5'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3',5'-dimethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3',4'-dichlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-4'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-4'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4',6'-dichlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-chlor-6'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-chlor-6'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-fluor-4'-chlor-biphenyl-3-ol,

4-Amino-3',4'-difluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-fluor-4'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-fluor-6'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4',6'-difluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-fluor-6'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-methyl-4'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-methyl-4'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3',4'-dimethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-methyl-6'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-methyl-6'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4',6'-dimethyl-biphenyl-3-ol, 2-Amino-5-benzo[1,3]dioxol-5-yl-phenol sowie deren physiologisch verträgliche Salze.

3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) gilt (i) **R1** gleich Wasserstoff und/oder (ii) **R2** gleich Wasserstoff, einer Methylgruppe, einer Trifluormethylgruppe, einem Fluoratom oder einem Chloratom.

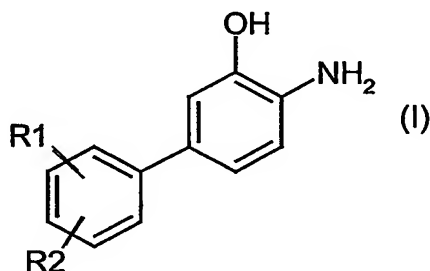
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivat der allgemeinen Formel (I) ausgewählt ist aus 4-Amino-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-methyl-biphenyl-3-ol sowie deren physiologisch verträglichen Salzen.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivat der allgemeinen Formel (I) in einer Menge von 0,001 bis 5 Gewichtsprozent enthalten ist.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5 aufweist.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens einen Farbstoff aus der Gruppe bestehend aus Entwicklersubstanzen, Kupplersubstanzen, direktziehenden Farbstoffen und anderen Farbkomponenten enthält.

8. 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivat der allgemeinen Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches, wasserlösliches Salz,



worin

R1 und **R2** unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, eine C₂-C₄-Hydroxyalkoxygruppe, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine Nitrogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH₃-Gruppe, eine -C(O)CF₃-Gruppe, eine -Si(CH₃)₃-Gruppe oder eine C₁-C₆-Hydroxyalkylgruppe bedeuten, oder aber R1 und R2 gemeinsam eine -O-CH₂-O-Brücke bilden.

9. Verbindung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) gilt (i) **R1** gleich Wasserstoff und/oder (ii) **R2** gleich Wasserstoff, einer Methylgruppe, einer Trifluormethylgruppe, einem Fluoratom oder einem Chloratom.

10. Verbindung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass das 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivat der allgemeinen Formel (I) ausgewählt ist aus 4-Amino-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-methyl-biphenyl-3-ol sowie deren physiologisch verträglichen Salzen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/04960

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	DE 101 41 722 A (WELLA AG) 6 March 2003 (2003-03-06) the whole document ---	1-7
X	US 6 262 113 B1 (HERTZBERG ROBERT PHILIP ET AL) 17 July 2001 (2001-07-17) example 51B ---	8-10
X	US 3 577 411 A (GUGLIELMETTI LEONARDO ET AL) 4 May 1971 (1971-05-04) figures 7,12,16,17; examples 1,2 ---	8-10
X	BRADSHAW L.: "The Metabolism of the carcinogen 4-aminobiphenyl and related compounds" ACTA UNIO INTERNATIONALIS CONTRA CANCRUM, vol. 15, 1959, pages 137-141, XP009016419 page 138, column 2, paragraph 3 ---	8-10
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 August 2003

Date of mailing of the international search report

12/09/2003

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vayssié, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/04960

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 380 235 B1 (BENDER REINHOLD H W ET AL) 30 April 2002 (2002-04-30) example 10	8-10
X	LAHAM S., FARANT J.P., POTVIN M.: "Identification of bladder carcinogens by paper chromatography" INDUSTRIAL MEDICINE, vol. 39, no. 3, 1970, pages 142-147, XP009016418 page 143, column 2	8-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/04960

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10141722	A	06-03-2003	DE 10141722 A1	06-03-2003
			WO 03017955 A1	06-03-2003
US 6262113	B1	17-07-2001	US 5886044 A	23-03-1999
			US 2002128321 A1	12-09-2002
			US 6211373 B1	03-04-2001
			US 6180675 B1	30-01-2001
			US 5780483 A	14-07-1998
			AU 725456 B2	12-10-2000
			AU 6900796 A	02-09-1997
			BG 102690 A	30-04-1999
			BR 9612779 A	24-10-2000
			EA 1436 B1	26-02-2001
			EP 0896531 A1	17-02-1999
			JP 2000504722 T	18-04-2000
			NZ 316710 A	26-05-2000
			SK 110198 A3	11-02-1999
US 3577411	A	04-05-1971	CH 479670 B	15-10-1969
			CH 425709 B	15-07-1966
			BE 668947 A	28-02-1966
			CH 1140164 A	
			DE 1294918 B	14-05-1969
			FR 1455329 A	01-04-1966
			GB 1126067 A	05-09-1968
			NL 6511364 A	02-03-1966
US 6380235	B1	30-04-2002	AU 4688700 A	17-11-2000
			CA 2366805 A1	09-11-2000
			CN 1349511 T	15-05-2002
			EP 1173423 A1	23-01-2002
			JP 2003517459 T	27-05-2003
			WO 0066564 A1	09-11-2000
			US 2002115853 A1	22-08-2002

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Anzeichen

PCT/EP 03/04960

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, A	DE 101 41 722 A (WELLA AG) 6. März 2003 (2003-03-06) das ganze Dokument	1-7
X	US 6 262 113 B1 (HERTZBERG ROBERT PHILIP ET AL) 17. Juli 2001 (2001-07-17) Beispiel 51B	8-10
X	US 3 577 411 A (GUGLIELMETTI LEONARDO ET AL) 4. Mai 1971 (1971-05-04) Abbildungen 7,12,16,17; Beispiele 1,2	8-10
X	BRADSHAW L.: "The Metabolism of the carcinogen 4-aminobiphenyl and related compounds" ACTA UNIO INTERNATIONALIS CONTRA CANCRUM, Bd. 15, 1959, Seiten 137-141, XP009016419 Seite 138, Spalte 2, Absatz 3	8-10
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. August 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/09/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Vayssié, S

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Internationales Zeichen

PCT/EP 03/04960

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 380 235 B1 (BENDER REINHOLD H W ET AL) 30. April 2002 (2002-04-30) Beispiel 10	8-10
X	LAHAM S., FARANT J.P., POTVIN M.: "Identification of bladder carcinogens by paper chromatography" INDUSTRIAL MEDICINE , Bd. 39, Nr. 3, 1970, Seiten 142-147, XP009016418 Seite 143, Spalte 2	8-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abzeichen

PCT/EP 03/04960

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10141722	A	06-03-2003	DE 10141722 A1	06-03-2003
			WO 03017955 A1	06-03-2003
US 6262113	B1	17-07-2001	US 5886044 A	23-03-1999
			US 2002128321 A1	12-09-2002
			US 6211373 B1	03-04-2001
			US 6180675 B1	30-01-2001
			US 5780483 A	14-07-1998
			AU 725456 B2	12-10-2000
			AU 6900796 A	02-09-1997
			BG 102690 A	30-04-1999
			BR 9612779 A	24-10-2000
			EA 1436 B1	26-02-2001
			EP 0896531 A1	17-02-1999
			JP 2000504722 T	18-04-2000
			NZ 316710 A	26-05-2000
			SK 110198 A3	11-02-1999
US 3577411	A	04-05-1971	CH 479670 B	15-10-1969
			CH 425709 B	15-07-1966
			BE 668947 A	28-02-1966
			CH 1140164 A	
			DE 1294918 B	14-05-1969
			FR 1455329 A	01-04-1966
			GB 1126067 A	05-09-1968
			NL 6511364 A	02-03-1966
US 6380235	B1	30-04-2002	AU 4688700 A	17-11-2000
			CA 2366805 A1	09-11-2000
			CN 1349511 T	15-05-2002
			EP 1173423 A1	23-01-2002
			JP 2003517459 T	27-05-2003
			WO 0066564 A1	09-11-2000
			US 2002115853 A1	22-08-2002

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.